

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-243614
 (43)Date of publication of application : 21.09.1993

(51)Int.Cl. H01L 33/00
 H01S 3/18

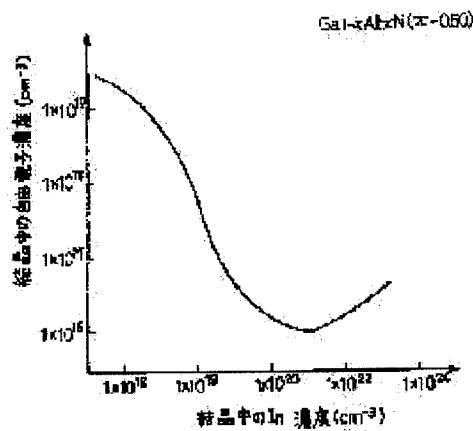
(21)Application number : 04-045809 (71)Applicant : SHARP CORP
 (22)Date of filing : 03.03.1992 (72)Inventor : HOSOBANE HIROYUKI
 SUYAMA NAOHIRO
 YOSHIDA TOMOHIKO
 KANEIWA SHINJI
 KONDO MASAFUMI
 HATA TOSHIRO
 OBAYASHI TAKESHI

(54) METHOD OF GROWING COMPOUND SEMICONDUCTOR, ITS LIGHT-EMITTING DEVICE, AND THE MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method of growing a compound semiconductor, which ensures a compound semiconductor having a good crystallinity and a low resistivity, and to provide a light-emitting device of the compound semiconductor which has good electric and optical characteristics by utilizing the method for growing the compound semiconductor, in addition to the manufacture of the light-emitting device.

CONSTITUTION: A $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ layer ($0 \leq x, y \leq 1$) is formed by adding a group III element, e.g. In, having a larger atomic radius than Ga and Al and compression distortion is given to a crystal to be formed, and it is made possible to reduce expansion distortion in the crystal caused by a nitrogen vacancy hole. As a result, concentration of free electrons in the crystal, as shown in the graph, is reduced, and a compound semiconductor which has a good crystallinity with few lattice defects.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-243614

(43)公開日 平成5年(1993)9月21日

(51)Int.Cl.⁵
H 01 L 33/00
H 01 S 3/18

識別記号 庁内整理番号
C 8934-4M
A 8934-4M
9170-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-45809

(22)出願日 平成4年(1992)3月3日

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 細羽 弘之

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72)発明者 須山 尚宏

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72)発明者 ▲吉▼田 智彦

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(74)代理人 弁理士 山本 秀策

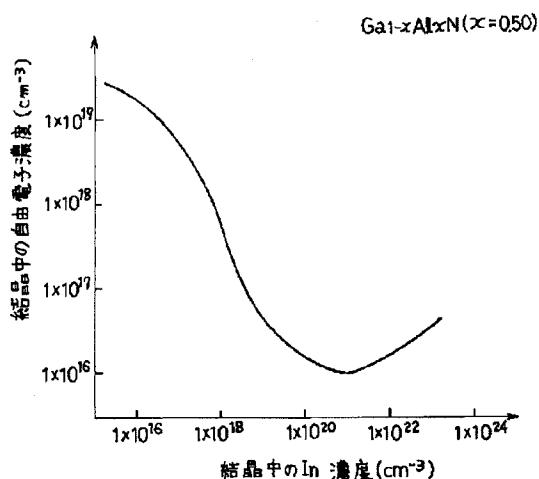
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化合物半導体の成長方法、化合物半導体発光素子及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 結晶性が良好で抵抗率の低い化合物半導体が得られる化合物半導体の成長方法、及びこの成長方法を利用した、電気的及び光学的特性が良好な化合物半導体発光素子及びその製造方法を提供する。

【構成】 原子半径がGa及びAlよりも大きいIII族元素、例えばInを添加してGa_{1-x}Al_xN層(0 ≤ x ≤ 1)を形成することにより、形成される結晶に圧縮性歪を与え、窒素空孔に起因する結晶中の拡張性歪を緩和することができる。その結果、図1に示すように結晶中の自由電子濃度が減少し、格子欠陥の少ない結晶性の良好な化合物半導体が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】成長装置内で $Ga_{1-x}Al_xN$ 層($0 \leq x \leq 1$)を成長させる化合物半導体の成長方法において、該 $Ga_{1-x}Al_xN$ 層に、原子半径が Ga 及び Al よりも大きいIII族元素を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ までの濃度範囲だけ添加する工程を含む化合物半導体の成長方法。

【請求項2】前記 $Ga_{1-x}Al_xN$ 層を成長する際に、ドナー不純物をドーピングする、請求項1記載の化合物半導体の成長方法。

【請求項3】前記 $Ga_{1-x}Al_xN$ 層を成長する際に、アクセプター不純物をドーピングする、請求項1記載の化合物半導体の成長方法。

【請求項4】成長装置内で $In_xGa_{1-x-y}N$ 層($0 \leq x, y \leq 1$)を成長させる化合物半導体の成長方法において、

該 $In_xGa_{1-x-y}N$ 層に、原子半径が N よりも大きいV族元素を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ までの濃度範囲だけ添加する工程を含む化合物半導体の成長方法。

【請求項5】前記 $In_xGa_{1-x-y}N$ 層を成長する際に、ドナー不純物をドーピングする、請求項4記載の化合物半導体の成長方法。

【請求項6】前記 $In_xGa_{1-x-y}N$ 層を成長する際に、アクセプター不純物をドーピングする、請求項4記載の化合物半導体の成長方法。

【請求項7】原子半径が N よりも大きいV族元素を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ までの濃度範囲だけ添加して、成長装置内で $In_xGa_{1-x-y}N$ 層($0 \leq x, y \leq 1$)を成長させる工程と、

該 $In_xGa_{1-x-y}N$ 層を利用してPN接合を形成する工程とを含む化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項8】原子半径が N よりも大きいV族元素を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ までの濃度範囲だけ添加し、同時にドナー不純物をドーピングして、成長装置内で $In_xGa_{1-x-y}N$ 層($0 \leq x, y \leq 1$)を成長させる工程と、

該 $In_xGa_{1-x-y}N$ 層を利用してPN接合を形成する工程とを含む化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項9】原子半径が N よりも大きいV族元素を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ までの濃度範囲だけ添加し、同時にアクセプター不純物をドーピングして、成長装置内で $In_xGa_{1-x-y}N$ 層($0 \leq x, y \leq 1$)を成長させる工程と、

該 $In_xGa_{1-x-y}N$ 層を利用してPN接合を形成する工程とを含む化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項10】請求項7～請求項9記載のいずれかの方法で製造された化合物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、 $Ga_{1-x}Al_xN$ 層($0 \leq x \leq 1$)又は $In_xGa_{1-x-y}N$ 層($0 \leq x, y \leq 1$)を気相成長させる化合物半導体の成長方法に関し、より詳しくは結晶性が良好で抵抗率の低い化合物半導体の成長方法、並びにこの成長方法を応用した化合物半導体発光素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 GaN (窒化ガリウム)はIII族元素であるガリウム及びV族元素である窒素から構成される化合物半導体であり、直接遷移型バンド構造を有する。従って、該化合物半導体を利用して、伝導帯-価電子帯間遷移による紫外発光素子であって、室温で 3.39 eV 程度の禁制帯幅及び 366 nm 程度のピーク波長を有する紫外発光素子を製造できることが期待されている。

【0003】しかし、発光ダイオード及び半導体レーザなどの発光素子を得るにはP型結晶とN型結晶とを隣合わせにしたいわゆるPN接合が必要であるが、従来は GaN からなるP型結晶を製造することは困難であった。その理由は、 GaN は禁制帯幅が大きいため、本来は室温では絶縁体となるはずだが、従来の工程で GaN を製造すると、不純物をドーピングしない結晶(アンドープ結晶)でも常にN型結晶となり、しかもその自由電子濃度は 10^{19} cm^{-3} 以上と極めて高くなるからである。これは格子欠陥、特に窒素空孔がドナーとして働くためと考えられている。

【0004】また、P形結晶を得るために、 Mg 等のアクセプター不純物をドーピングして $Ga_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$)層を形成しても、 Mg が不活性化された抵抗率の高い結晶になってしまう。この原因についても格子欠陥が考えられる。すなわち、 $Ga_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$)結晶を形成する際に、V族元素である窒素の空孔が発生し、該結晶の格子中に拡張性の歪が与えられ、この拡張性の歪のために、ドーピングされたアクセプター不純物は Ga 及び Al の格子位置に入り難くなり、そのため不活性化されてしまうからである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような問題を解決する改善方法として、例えばJapanese Journal of Applied Physics 28(1989)p2112-p2114に開示された方法がある。それは、電子線照射によりアクセプター不純物を活性化する方法であって、 Mg をドープした GaN のフィルムに電子線を照射することによってP型結晶を得たと報告しているが、その抵抗率は $35\Omega \cdot m$ 、ホール濃度は $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と依然として高抵抗、低キャリア濃度である。このP型結晶を用いて製造された発光ダイオード(LED)素子は、紫外領域で発光しているが効率が悪く、電気的特性の改善が今後の課題となっている。

【0006】このように従来の技術では、良好なPN接合を実現できるような良好な結晶性と低い抵抗率とを有するN型結晶及びP型結晶を製造(成長)することは困

難である。また、このような結晶を応用した発光ダイオード素子等の化合物半導体発光素子についても十分な特性が得られるものを製造できなかったのが現状である。

【0007】本発明は、上記の課題を解決するものであり、格子欠陥がない良好な結晶が得られる化合物半導体の成長方法、特に低抵抗の良好なP型結晶が得られる化合物半導体の成長方法を提供することを目的とする。

【0008】また、本発明の他の目的は、電気的及び光学的特性が良好な化合物半導体発光素子及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の化合物半導体の成長方法は、成長装置内で $Ga_{1-x}Al_xN$ 層($0 \leq x \leq 1$)を成長させる際に、該 $Ga_{1-x}Al_xN$ 層に、原子半径が Ga 及び Al よりも大きいIII族元素を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ までの濃度範囲だけ添加する工程を含んでおり、そのことにより上記目的が達成される。

【0010】また、本発明の化合物半導体の成長方法は、成長装置内で $In_xGa_{1-x}N$ 層($0 \leq x, y \leq 1$)を成長させる際に、該 $In_xGa_{1-x}N$ 層に、原子半径が N よりも大きいV族元素を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ までの濃度範囲だけ添加する工程を含んでおり、そのことにより上記目的が達成される。

【0011】前記のいずれの化合物半導体を成長する際にも、ドナー不純物を同時にドーピングするとN型半導体が得られ、アクセプター不純物を同時にドーピングするとP型半導体が得られる。

【0012】また、本発明の化合物半導体発光素子の製造方法は、原子半径が N よりも大きいV族元素を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ までの濃度範囲だけ添加して、成長装置内で $In_xGa_{1-x}N$ 層($0 \leq x, y \leq 1$)を成長させる工程と、該 $In_xGa_{1-x}N$ 層を利用してPN接合を形成する工程とを含んでおり、そのことにより上記目的が達成される。

【0013】また、前記の製造方法を利用して得られる化合物半導体発光素子によっても、上記目的が達成される。

【0014】前記の製造方法は、好ましくは、 In_xGa_xN 層

* $Al_{1-x-y}N$ 層を成長させる際に、ドナー不純物を同時にドーピングする工程及び/又はアクセプター不純物を同時にドーピングする工程を含む。

【0015】

【作用】上記のように、 $Ga_{1-x}Al_xN$ 層($0 \leq x \leq 1$)の結晶を形成する際に、 Ga 及び Al よりも原子半径の大きいIII族元素、例えば In を添加すると、又は、 $In_xGa_xAl_{1-x-y}N$ 層($0 \leq x, y \leq 1$)の結晶を形成する際に、 N よりも原子半径の大きいV族元素、例えば P 、

As, Sbを添加すると、成長する結晶に圧縮性歪が与えられる。これにより、窒素空孔に起因する結晶中の拡張性歪を緩和することができる。その結果、格子欠陥(点欠陥)の少ない結晶性の良好な化合物半導体が得られる。

【0016】また、上記の工程において、さらにアクセプター不純物を添加すれば、アクセプター不純物は容易にIII族格子位置に入り、活性化されるため、低抵抗の良好なP型結晶が得られる。

【0017】このようにして得られた結晶からなるPN接合は、電気的及び光学的特性が良好である。このPN接合を利用すれば、紫外から青色にかけての発光ダイオード(LED)及び半導体レーザ(LD)等の発光素子が実現できる。

【0018】

【実施例】【実施例1】 $Ga_{1-x}Al_xN$ 層($0 \leq x \leq 1$)を気相成長させるために、MOCVD(有機金属気相成長法)装置を使用し、 Ga の材料ガスとしてTMG(トリメチルガリウム)を、 Al の材料ガスとしてTMA(トリメチルアルミニウム)を、 N の材料として NH_3 (アンモニア)又は N_2 (窒素ガス)をそれぞれ使用した。

【0019】また、 $Ga_{1-x}Al_xN$ 層に添加される元素として、 Ga 及び Al よりも原子半径の大きいIII族元素を用いた。下記表1にIII族元素の共有結合半径を示す。本実施例1では、表1に示したIII族元素の共有結合半径をもとに In を選択し、 In の材料ガスとしてTMG(トリメチルインジウム)を使用した。

【0020】

【表1】

III族元素	共有結合半径(オングルトローム)
B	0.88
Al	1.26
Ga	1.26
In	1.44

【0021】初めに、アンドープ結晶を製造(成長)する場合について説明する。

【0022】MOCVD装置内でGaAs基板上にTMG, TMA及びNH₃を供給し、同時にTMIを供給し、Inの濃度範囲が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ になるGa_{1-x}Al_xN層($x=0.50$)を成長した。

【0023】図1に、得られた結晶中の自由電子濃度と、In濃度との関係を示す。図1から明らかなように、In濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ までの範囲で自由電子濃度が減少している。そして、In濃度が $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ のときに自由電子濃度は $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ となり最小値を示した。この結果は、Inを添加しない場合の自由電子濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上であったことを考えると、窒素空孔に起因する残留ドナー濃度が1000分の1以下に減少したこと意味している。すなわち格子欠陥の少ない良好なGa_{1-x}Al_xN層($x=0.50$)の結晶が得られたことを示している。

【0024】同様の条件でGaN層及びAlN層を成長させたところ、それぞれ自由電子の濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ まで低減できた。従って、全ての組成比($0 \leq x \leq 1$)のGa_{1-x}Al_xN層について、Inの添加による効果があるといえる。

【0025】次に、N型結晶を製造する場合について説明する。

【0026】上記と同様の条件でInを添加しながらGa_{1-x}Al_xN層を成長させる際に、ドナー不純物としてSiH₄ガスを、Siの濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度となるようにドーピングしたところ、 $2000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の移動度を有するN型結晶(N型伝導型結晶)が得られ、Inを添加しないで得られたN型結晶に比べて移動度が大幅に改善された。

【0027】次に、P型結晶(P型伝導型結晶)を製造する場合について説明する。

【0028】MOCVD装置内でGaAs基板上にTMG及びNH₃を供給し、同時にInの濃度範囲が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ になるようにTMIを供給し、この時さらに、アクセプター不純物としてDMZn(ジメチル亜鉛)をドーピングした。

【0029】図2に、得られたP型結晶中の活性化した*

*アクセプター濃度と、In濃度との関係を示す。図2からわかるように、In濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ までの範囲で活性化したアクセプター濃度が増加している。そして、In濃度が $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の時に活性化したアクセプター濃度は $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と最大値を示した。このIn濃度を有するGaN層の抵抗率は5Ωm、移動度は $80 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であり、同様の条件でInを添加せずに得られた結晶に比べて大幅に低抵抗化が実現できた。

【0030】これは原子半径の大きいIII族元素のInを添加することにより窒素空孔に起因する格子歪を緩和し、II族元素のアクセプター不純物がIII族元素の格子位置に入り易く、かつ活性化されたためと考えられる。

【0031】また、アクセプター不純物としてZn以外に、Mg、Be等の他のII族元素を用いてもよく、同様の条件でGaN層を成長させたところ低抵抗のP型結晶が得られた。

【0032】また、AlN層及びGa_{1-x}Al_xN層($x=0.50$)を同様の条件で成長させた場合も、アクセプター不純物及びInの添加によって良好なP型結晶が得られた。従って、全ての組成比($0 \leq x \leq 1$)のGa_{1-x}Al_xN層について、Inの添加による効果があるといえる。

【0033】【実施例2】本実施例2では、Ga_{1-x}Al_xN層($0 \leq x \leq 1$)を気相成長させるために、MOMBE(有機金属分子線エピタキシー法)装置を使用し、Gaの材料ガスとしてTMGを、Alの材料ガスとしてTMAを、Nの材料としてNH₃又はN₂を使用した。

【0034】また、Ga_{1-x}Al_xN層に添加される元素として、Nよりも原子半径の大きいV族元素を用いた。下記表2にV族元素の共有結合半径を示す。本実施例2では、表2に示したV族元素の共有結合半径をもとにP、As、及びSbを選択し、材料ガスとして、それぞれPH₃、AsH₃、及びSbを使用した。

【0035】

【表2】

V族元素	共有結合半径(オングルトローム)
N	0.70
P	1.10
As	1.18
Sb	1.36
Bi	-

【0036】初めに、アンドープ結晶を製造する場合について説明する。

【0037】MOMBE装置内でGaAs基板上に、成長温度600°Cで、TMG、TMA及びNH₃を供給してG

$\text{a}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 層を ($x=0.30$) 成長し、この結晶中のV族元素 (P、As又はSb) の濃度範囲が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ になるように、 PH_3 、 AsH_3 、又はSbを供給した。

【0038】図3に得られた結晶中の自由電子濃度と、P、As及びSb濃度との関係を示す。図3から明らかのように、P、As及びSb濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ までの範囲で、自由電子濃度が減少している。そして、Pの場合は濃度が $4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ のときに自由電子濃度は $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ となり最小値を示した。この結果は、Nよりも原子半径の大きいV族元素を添加しない場合の自由電子濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上であったことを考えると、窒素空孔に起因する残留ドナー濃度が1000分の1以下に減少したことを意味している。すなわち、格子欠陥の少ない良好な $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 層 ($x=0.30$) の結晶が得られたことを示している。

【0039】同様の条件で GaN 層及び AlN 層を成長させたところ、P、As及びSb濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ までの範囲で、それぞれ自由電子濃度が低減できた。従って、全ての組成比 ($0 \leq x \leq 1$) の $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 層について、Nよりも原子半径の大きいV族元素の添加による効果があるといえる。

【0040】次に、N型結晶を製造する場合について説明する。

【0041】上記と同様の条件でNよりも原子半径の大きいV族元素を添加しながら $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 層を成長させる際に、ドナー不純物として SiH_4 ガスを、Siの濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度となるようにドーピングしたところ、 $2000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の移動度を有するN型結晶が得られ、Nよりも原子半径の大きいV族元素を添加しないで得られたN型結晶に比べて移動度が大幅に改善された。

【0042】次に、P型結晶を製造する場合について説明する。

【0043】MOMBE装置内で GaAs 基板上に、TMG、TMA及び NH_3 を供給して $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 層 ($x=0.30$) を成長し、同時にこの $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 層中のP、As又はSbの濃度範囲が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ になるように、 PH_3 、 AsH_3 、又はSb固体をそれぞれ供給した。この時さらに、アクセプター不純物としてZnをドーピングした。

【0044】図4に、得られた結晶中の活性化したアクセプター濃度と、P、As及びSb濃度との関係を示す。図4からわかるように、P、As及びSb濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ までの範囲で、活性化したアクセプター濃度が増加している。そして、Pの場合は濃度が $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の時に活性化したアクセプター濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と最大値を示した。このP濃度を有する $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 層の抵抗率は $5 \Omega\text{m}$ 、移動度は $80 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であり、同様の条件でNよりも原子半

径の大きいV族元素を添加せずに得られた結晶に比べ、大幅に低抵抗化を実現できた。

【0045】これはNよりも原子半径の大きいV族元素を添加することにより窒素空孔に起因する格子歪を緩和し、II族元素のアクセプター不純物がIII族元素の格子位置に入り易く、かつ活性化され易くなつたためと考えられる。

【0046】また、アクセプター不純物としてZn以外にMg、Be等の他のII族元素を利用して、同様の条件で $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 層を成長させた場合も、P、As又はSbを添加することにより低抵抗のP型結晶が得られた。

【0047】また、 AlN 層及び GaN 層を同様の条件で成長させた場合も、アクセプター不純物、及びP、As又はSbの添加によって良好なP型結晶が得られた。従って、全ての組成比 ($0 \leq x \leq 1$) の $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 層について、Nよりも原子半径の大きいV族元素の添加による効果があるといえる。

【0048】また、 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ 層 ($0 \leq x, y \leq 1$) を、Nよりも原子半径の大きいV族元素を添加して、同様の条件で成長させたところ、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 層 ($0 \leq x \leq 1$) の場合よりもさらに良好な結晶が得られた。すなわち、本実施例2における結果は、 Ga_{1-x}A
1_xN層 ($0 \leq x \leq 1$) を $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ 層 ($0 \leq x, y \leq 1$) に置き換えることにより、さらに改善されるものである。

【0049】以上の実施例1、2ではMOCVD装置又はMOMBE装置を利用したが、MBE（分子線エピタキシー法）装置等の他の装置でもよい。Ga、Al及びNの材料、Ga及びAlよりも原子半径の大きいIII族元素の材料、及びNよりも原子半径の大きいV族元素の材料も、本実施例以外の他の化合物を用いてもよい。基板についても、GaAs基板以外にSi、InP、GaP等の他の半導体基板及びサファイア基板を用いても効果があることは言うまでもない。

【0050】【実施例3】実施例2によって得られる化合物半導体を利用して、図5(a)～(b)に示す半導体レーザ素子を製造した。以下にその製造方法を説明する。

【0051】まず、MOMBE装置内でN型GaAs基板301を、温度 600°C まで加熱し、TMG、 N_2 、 SiH_4 及び PH_3 を供給して、N型GaNからなるバッファ層302をその厚さが $0.2 \mu\text{m}$ となるように成長させる。ここで、バッファ層302は2種以上の半導体層による超格子でもよい。

【0052】次に、図5(a)に示すように、TMG、 N_2 、 SiH_4 及び PH_3 を供給したままさらにTMAの供給を開始し、N型 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 層 ($x=0.30$) をその厚さが $1 \mu\text{m}$ となるように成長させて、N型クラッド層303を形成する。

【0053】次に、TMG、 N_2 及び PH_3 を供給したま

まで、TMA及びSiH₄の供給を停止し、GaN層をその厚さが0.1μmとなるように成長させて、活性層304を形成する。ここで該活性層304は、同時にTMAを供給して得られるG_{1-x}A_{1-x}N層であっても、SiH₄、DEZn等のドーパントを供給して得られる結晶であってもよい。

【0054】次に、TMG、N₂及びPH₃を供給したままで、さらにTMA及びDEZnの供給を開始し、P型G_{1-x}A_{1-x}N層(x=0.30)をその厚さが1μmとなるように成長させて、P型クラッド層305を形成する。

【0055】次に、図5(b)に示すように、TMG、N₂、PH₃及びDEZnを供給したままでTMAの供給を停止して、P型GaN層をその厚さが0.5μmとなるように成長させて、P型コンタクト層306を形成する。

【0056】続いて、P型電極310及びN型電極311を積層させ、これにより図5(c)に示す半導体レーザ素子を作製する。ここで、PH₃は全ての層の成長中ににおいてその濃度が1×10¹²cm⁻³程度になるように供給した。

【0057】本実施例では、全面電極型の半導体レーザ素子を例にとって説明しているが、同様の製造方法を利用してストライプ構造をもつ半導体レーザ素子を製造することも可能である。また、2回以上の成長を用いて導波路を作製することも可能である。

【0058】また、G_{1-x}A_{1-x}N層の組成比xを適宜に変更できることは言うまでもなく、導電型は全て逆でもよい。また、G_{1-x}A_{1-x}N層の成長時に同時にInの材料ガスを供給して、In_xGa_yA_{1-x-y}N層(0≤x,y≤1)として成長させてもよい。

【0059】さらに、クラッド層303及び305のG_{1-x}A_{1-x}N層はIn_xGa_yA_{1-x-y}N層の組成比であるx又はyは積層方向に沿って変化していくよく、SCH構造やGDI-N-SCH構造も可能である。また、活性層304についても量子井戸構造及び多重量子井戸構造でもよい。

【0060】本実施例の製造方法により製造された半導体レーザは室温で連続発振が得られ、ピーク波長は370nm付近であった。光出力は3mWであったが、紫外発光素子が実現できた。

【0061】また、同様の製造方法で、活性層304の

厚さが1μm程度となるようにしたところ、ピーク波長367nmで発光し、LED(発光ダイオード)として使用可能な発光素子が得られた。

【0062】

【発明の効果】本発明の化合物半導体の成長方法によれば、原子半径がGa及びAlよりも大きいIII族元素を添加してG_{1-x}A_{1-x}N層(0≤x≤1)を、又は、原子半径がNよりも大きいV族元素を添加してIn_xGa_yA_{1-x-y}N層(0≤x,y≤1)を成長させるので、点欠陥がなく結晶性が良好な、かつ抵抗率の低い化合物半導体を製造することができる。

【0063】また、特に請求項2及び請求項5記載の化合物半導体の成長方法によれば、良好なPN接合を実現できるN型結晶を得ることができる。

【0064】また、特に請求項3及び請求項6記載の化合物半導体の成長方法によれば、良好なPN接合を実現できるP型結晶を得ることができる。

【0065】また、特に請求項7～請求項9記載の化合物半導体発光素子の製造方法によれば、電気的特性及び光学的特性が良好な化合物半導体発光素子を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】G_{1-x}A_{1-x}N層(x=0.50)中のIn濃度と自由電子濃度との関係を示すグラフ。

【図2】アクセプター不純物を添加したGaN層中のIn濃度と活性化したアクセプター濃度との関係を示すグラフ。

【図3】In_xGa_yA_{1-x-y}N層(x=0.30)中のP、As及びSb濃度と自由電子濃度との関係を示すグラフ。

【図4】アクセプター不純物を添加したIn_xGa_yA_{1-x-y}N層(x=0.30)中のP、As及びSb濃度と活性化したアクセプター濃度との関係を示すグラフ。

【図5】本発明の方法によって製造される化合物半導体レーザー素子の断面図。

【符号の説明】

301 GaAs基板

302 バッファ層

303 クラッド層

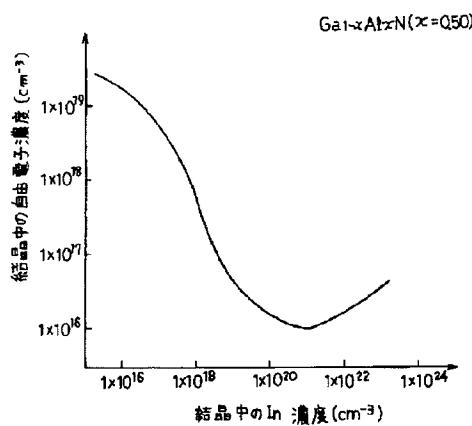
304 活性層

40 305 クラッド層

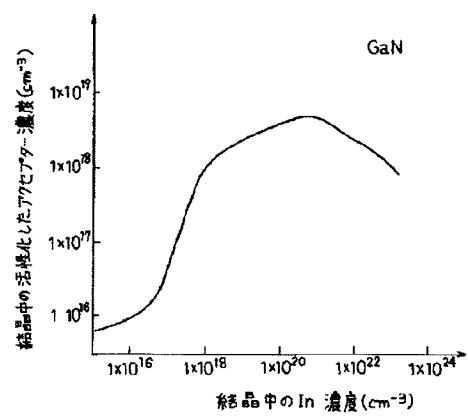
306 コンタクト層

310, 311 電極

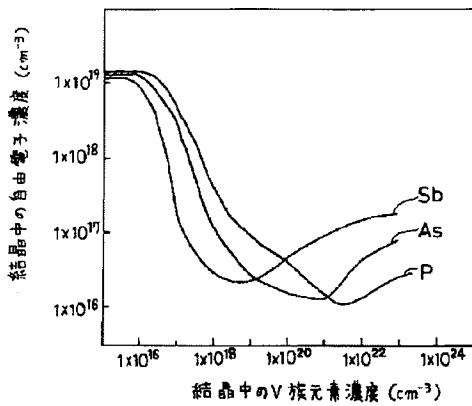
【図1】



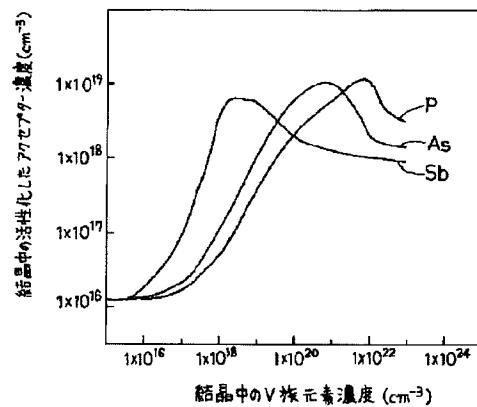
【図2】



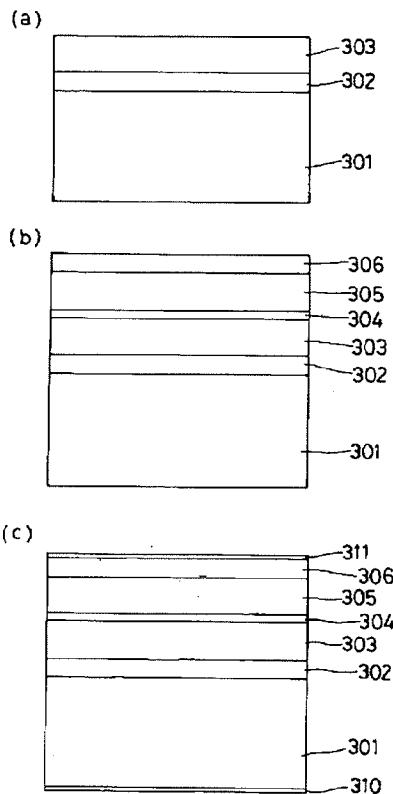
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 兼岩 進治
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤーブ株式会社内

(72)発明者 近藤 雅文
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤーブ株式会社内

(72)発明者 幡 俊雄
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤーブ株式会社内

(72)発明者 大林 健
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤーブ株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成11年(1999)11月30日

【公開番号】特開平5-243614

【公開日】平成5年(1993)9月21日

【年通号数】公開特許公報5-2437

【出願番号】特願平4-45809

【国際特許分類第6版】

H01L 33/00

H01S 3/18

【F1】

H01L 33/00

C

A

H01S 3/18

【手続補正書】

【提出日】平成11年2月25日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 成長装置内で $Ga_{1-x}Al_xN$ 層($0 \leq x \leq 1$)を成長させる化合物半導体の成長方法において、該 $Ga_{1-x}Al_xN$ 層に、原子半径が Ga 及び Al よりも大きいIII族元素を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ までの濃度範囲だけ添加する工程を含む化合物半導体の成長方法。

【請求項2】 前記 $Ga_{1-x}Al_xN$ 層を成長する際に、ドナー不純物をドーピングする、請求項1記載の化合物半導体の成長方法。

【請求項3】 前記 $Ga_{1-x}Al_xN$ に、 In を添加しながら Si をドーピングしてN型結晶層を形成することを特徴とする請求項2に記載の化合物半導体の成長方法。

【請求項4】 前記 $Ga_{1-x}Al_xN$ 層を成長する際に、アクセプター不純物をドーピングする、請求項1記載の化合物半導体の成長方法。

【請求項5】 成長装置内で $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層($0 \leq x, y \leq 1$)を成長させる化合物半導体の成長方法において、

該 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層に、原子半径が N よりも大きいV族元素を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ までの濃度範囲だけ添加する工程を含む化合物半導体の成長方法。

【請求項6】 前記 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層を成長する際に、ドナー不純物をドーピングする、請求項5記載の化合物半導体の成長方法。

【請求項7】 前記 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層を成長する際に、アクセプター不純物をドーピングする、請求項5記載の化合物半導体の成長方法。

【請求項8】 原子半径が N よりも大きいV族元素を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ までの濃度範囲だけ添加して、成長装置内で $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層($0 \leq x, y \leq 1$)を成長させる工程と、

該 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層を利用してPN接合を形成する工程とを含む化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項9】 原子半径が N よりも大きいV族元素を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ までの濃度範囲だけ添加し、同時にドナー不純物をドーピングして、成長装置内で $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層($0 \leq x, y \leq 1$)を成長させる工程と、

該 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層を利用してPN接合を形成する工程とを含む化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項10】 原子半径が N よりも大きいV族元素を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ までの濃度範囲だけ添加し、同時にアクセプター不純物をドーピングして、成長装置内で $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層($0 \leq x, y \leq 1$)を成長させる工程と、

該 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層を利用してPN接合を形成する工程とを含む化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項11】 活性層上に設けられた $Ga_{1-x}Al_xN$ 層からなるP型クラッド層と、該P型クラッド層上に設けられた GaN からなるP型コンタクト層とを有してなることを特徴とする化合物半導体発光素子。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】また、特に請求項2、3及び請求項6記載の化合物半導体の成長方法によれば、良好なPN接合を実現できるN型結晶を得ることができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正内容】

【0064】また、特に請求項4及び請求項7記載の化合物半導体の成長方法によれば、良好なPN接合を実現

できるP型結晶を得ることができる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正内容】

【0065】また、特に請求項8～請求項10記載の化合物半導体発光素子の製造方法によれば、電気的特性及び光学的特性が良好な化合物半導体発光素子を実現できる。

SPECIFICATION <EXCERPT>**[0033] [Second Embodiment]**

In the second embodiment, for vapor-phase growth of a $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ layer ($0 \leq x \leq 1$), a MOMB (metalorganic molecular beam epitaxy) apparatus was used with TMG as a material gas of Ga, TMA as a material gas of Al, and NH_3 or N_2 as a material of N.

[0034] In addition, a Group V element whose atomic radius is larger than that of N was used as an element added to the $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ layer. Table 2 given below shows covalent bond radiiuses of Group V elements. In the second embodiment, P, As, and Sb were selected on the basis of the covalent bond radiiuses of the Group V elements shown in Table 2, and PH_3 , AsH_3 , and Sb were used respectively as material gases.

[0035]

Group V element V族元素	Covalent bond radiiuses (angstrom) 共有結合半径 (オングクトローム)
N	0. 70
P	1. 10
As	1. 18
Sb	1. 36
Bi	-

[0036] First, the case of manufacturing an undoped crystal is described below.

[0037] The $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ layer ($x = 0.30$) was grown by supplying TMG, TMA, and NH_3 on a GaAs substrate in the MOMB apparatus at

a growth temperature of 600°C, and PH₃, AsH₃, or Sb was supplied so that a concentration range of the Group V element (P, As, or Sb) in this crystal is from $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ to $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$.

[0038] FIG. 3 shows relations between free electron concentrations in the obtained crystal and P, As, and Sb concentrations. As is clear from FIG. 3, the free electron concentrations decrease when the P, As, and Sb concentrations are in the range from $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ to $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. In the case of P, when the concentration is $4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, the free electron concentration has a minimum value of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. The result indicates that a residual donor concentration caused by nitrogen vacancies was reduced to no more than 1/1000, considering that the free electron concentration in the case of not adding the Group V element whose atomic radius is larger than that of N was equal to or more than $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Which is to say, the result indicates that a favorable Ga_{1-x}Al_xN layer ($x = 0.30$) crystal with few lattice defects was obtained.

[0039] When each of a GaN layer and an AlN layer was grown under the same conditions, the free electron concentrations can be reduced with the P, As, and Sb concentrations being in the range from $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ to $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Thus, the effects of the addition of the Group V element whose atomic radius is larger than that of N can be attained for all composition ratios ($0 \leq x \leq 1$) of the Ga_{1-x}Al_xN layer.

[0040] Next, the case of manufacturing an N-type crystal is described below.

[0041] When, at the time of growing the Ga_{1-x}Al_xN layer while adding the Group V element whose atomic radius is larger than that of N under the same conditions as above, the Ga_{1-x}Al_xN layer was doped with SiH₄ gas as a donor impurity so as to have a Si concentration of about $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, an N-type crystal having mobility of 2000 cm²/V·S was obtained. Hence, the mobility was

significantly improved when compared with an N-type crystal obtained without adding the Group V element whose atomic radius is larger than that of N.

[0042] Next, the case of manufacturing a P-type crystal is described below.

[0043] The $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ layer ($x = 0.30$) was grown by supplying TMG, TMA, and NH_3 on a GaAs substrate in the MOCVD apparatus, and simultaneously solid PH_3 , AsH_3 , or Sb was supplied so that a concentration range of P, As, or Sb in the $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ layer is from $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ to $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. When doing so, the $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ layer was further doped with Zn as an acceptor impurity.

[0044] FIG. 4 shows relations between activated acceptor concentrations in the obtained crystal and P, As, and Sb concentrations. As can be understood from FIG. 4, the activated acceptor concentrations increase when the P, As, and Sb concentrations are in the range from $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ to $1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. In the case of P, when the concentration is $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, the activated acceptor concentration has a maximum value of $1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. The $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ layer with this P concentration has resistivity of $5 \Omega\text{m}$ and mobility of $80 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Hence, a significantly lower resistance can be realized when compared with a crystal obtained without adding the Group V element whose atomic radius is larger than that of N under the same conditions.

[0045] This can be attributed to that, by adding the Group V element whose atomic radius is larger than that of N, a lattice strain caused by nitrogen vacancies can be alleviated, making it easier for the acceptor impurity which is a Group II element to enter into lattice locations of a Group III element and to activate.

[0046] Moreover, even in the case of growing the $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ layer under the same conditions using a Group II element, such as Mg or Be, other than Zn as the acceptor impurity, a low-resistance P-type crystal was obtained by adding P, As, or Sb.

[0047] When each of an AlN layer and a GaN layer was grown under the same conditions, a favorable P-type crystal was obtained by adding the acceptor impurity and P, As, or Sb, too. Thus, the effects of the addition of the Group V element whose atomic radius is larger than that of N can be attained for all composition ratios ($0 \leq x \leq 1$) of the $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ layer.

[0048] Furthermore, when an $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ layer ($0 \leq x, y \leq 1$) was grown under the same conditions by adding the Group V element whose atomic radius is larger than that of N, a more favorable crystal than in the case of the $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ layer ($0 \leq x \leq 1$) was obtained. In other words, the result in the second embodiment can further be improved by replacing the $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ layer ($0 \leq x \leq 1$) with the $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ layer ($0 \leq x, y \leq 1$).

[0049] The first and second embodiments described above use a MOCVD apparatus or a MOMBE apparatus, but other apparatuses such as a MBE (molecular beam epitaxy) apparatus may also be used. Moreover, compounds other than those in the embodiments may be used as the materials of Ga, Al, and N, the material of the Group III element whose atomic radius is larger than those of Ga and Al, and the material of the Group V element whose atomic radius is larger than that of N. Regarding the substrate, too, the same effects can of course be achieved even when using a sapphire substrate or other semiconductor substrates such as Si, InP, GaP, and the like, instead of the GaAs substrate.

[0050] [Third Embodiment]

A semiconductor laser device shown in (a) to (b) in FIG. 5 was manufactured using a compound semiconductor obtained according to the second embodiment. A manufacturing method of such a semiconductor laser device is described below.

[0051] First, an N-type GaAs substrate 301 is heated to a temperature of 600°C in the MOMBE apparatus, and TMG, N₂, SiH₄, and PH₃ are supplied to grow a buffer layer 302 made of N-type GaN

so as to have a thickness of 0.2 μm . Here, the buffer layer 302 may be a superlattice of two or more types of semiconductor layers.

[0052] Next, while continuing to supply TMG, N_2 , SiH_4 , and PH_3 , further the supply of TMA is started, and an N-type $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ layer ($x = 0.30$) is grown so as to have a thickness of 1 μm , as a result of which an N-type cladding layer 303 is formed as shown in (a) in FIG. 5.

[0053] Next, while continuing to supply TMG, N_2 , and PH_3 , the supply of TMA and SiH_4 is stopped, and a GaN layer is grown so as to have a thickness of 0.1 μm , as a result of which an active layer 304 is formed. Here, the active layer 304 may be a $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_2\text{N}$ layer obtained by simultaneously supplying TMA, or a crystal obtained by supplying a dopant such as SiH_4 , DEZn , or the like.

[0054] Next, while continuing to supply TMG, N_2 , and PH_3 , further the supply of TMA and DEZn is started, and a P-type $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ layer ($x = 0.30$) is grown so as to have a thickness of 1 μm , as a result of which a P-type cladding layer 305 is formed.

[0055] Next, while continuing to supply TMG, N_2 , PH_3 , and DEZn , the supply of TMA is stopped, and a P-type GaN layer is grown so as to have a thickness of 0.5 μm , as a result of which a P-type contact layer 306 is formed as shown in (b) in FIG. 5.

[0056] Following this, a P-type electrode 310 and an N-type electrode 311 are laminated, thereby manufacturing a semiconductor laser device shown in (c) in FIG. 5. Here, PH_3 is supplied so as to have a concentration of about $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ during the growth of all layers.

[0057] Though this embodiment describes a semiconductor laser device of an all surface electrode type as an example, a semiconductor laser device having a stripe structure can also be manufactured using the same manufacturing method. Moreover, a waveguide can be manufactured using the growth two or more times.

[0058] In addition, a composition ratio x of the $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ layer can of course be changed according to need, and each conductivity type may be reversed. Moreover, an $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ layer ($0 \leq x, y \leq 1$) may be grown by simultaneously supplying a material gas of In during the growth of the $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ layer.

[0059] Furthermore, x and/or y which is a composition ratio of the $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ layer or the $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ layer of the cladding layers 303 and 305 may change along a lamination direction, and an SCH structure or a GDIN-SCH structure is also applicable. Additionally, the active layer 304 may have a quantum well structure or a multiple quantum well structure.

[0060] The semiconductor laser manufactured according to the manufacturing method of this embodiment produced continuous oscillation at a room temperature, and exhibited a peak wavelength of about 370 nm. Though a light output was 3 mW, an ultraviolet light emitting device can be realized.

[0061] Moreover, when the active layer 304 was formed so as to have a thickness of about 1 μm in the same manufacturing method, light was emitted at a peak wavelength of 367 nm, and thus a light emitting device usable as an LED (light emitting diode) can be obtained.